Abstract of JP59-005219B

Compsns. of polysiloxanes curable into rubber-like state comprises 100 pts.wt.% (A) polyorganosiloxanes contg. units of formula (I) and >=2 R1 gps. in a molecule, (B) polyorganosiloxanes contg. units of formula (II) and >=3 H bonding to a Si in a mole and used in such concns. that 0.5-4 H bonding to a Si stom corresp. to one R1 gp. in (A), (C) catalysts of Pt or Pt cpds. whose concns. are u-100 ppm based on the amt. of (A), and 1-10 pts.wt. of (D) polyorganosiloxanes being compatible with (A), which contain >=1 (a) siloxane unit which contains trialkoxysilyl gps. bonding to a Si through R4, where R4 is bivalent gp. i.e., akylene or oxydimethylsilyl alkylene, >=1 (b) siloxane unit contg. monovalent hydrocarbon which contains oxirane oxygen and bonds to Si through R5, where r5 is alkylene or ether-type oxygen-contg. alkylene gp. and >=1 (c) siloxane unit contg. H directly-bonding to Si.

In the formulae, R1 is vinyl or allyl; R2 is monovalent hydrocarbon which does not contain aliphatic unsaturated bonding; a is 0, 1 or 2; b is 0, 1 or 2; and a+b is 1, 2 or 3. R3 is hydrocarbon which does not contain aliphatic unsaturated bonding; c is 0, 1 or 2; d is 0, 1 or 2 and c+d is 1, 2 or 3.

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪特許出願公告

⑫特 許 公 報(B2) 昭59-5219

⑤Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

2049公告 昭和59年(1984) 2月3日

C 08 L 83/04

7016—4 J

10

発明の数]

(全8頁)

1

②特 願 昭51-107459

②出 願 昭51(1976)9月8日

❸公 開 昭53-33256 ④昭53(1978) 3 月29日

⑦発 明 者 松本 安司 太田市牛沢 887 -35

⑫発 明 者 村井 文治郎 太田市飯塚町1317-2

⑦発 明 者 遠藤 功 太田市鶴生田 888 の 869

①出 願 人 東芝シリコーン株式会社 東京都港区六本木6丁目2番31号 15

個代 理 人 弁理士 古谷 馨

劒特許請求の範囲

1 (A) 一般式

$$R_a^1 R_b^2 S i O_{4-(a+b)}$$

(式中 R¹ はビニル基およびアリル基から選ばれた基、 R² は脂肪 族不飽和結合を含まぬ 1 価の炭化水素、 a は 0 , 1 および 2 から選ばれた数、 b は 0 , 1 および 2 から選ばれた数、 a + b は 1 , 2 および 3 から選ばれた数) で表わされる単位を有し、分子中に R¹を少なくとも 2 個有するポリオルガノシロキサン 1 0 0 重量部、

(B) 一般式

$$R_c^3H_dSiO_4-(c+d)$$

(式中 R^3 は脂肪 族不飽和結合を含まぬ 1 価の炭化水素基、c は 0 、1 および 2 から選ばれた数、c た数、d は 0 、1 および 2 から選ばれた数、c 十 d は 1 、2 および 3 から選ばれた数) で表わ 35 される単位を有し、ケイ素原子に結合した水素原子を分子中に少なくとも 3 個有するポリオル

ガノハイドロジエンシロキサン、(A)成分中のR¹ 1個に対してケイ素原子に結合した水素原子 0.5~4個になるような量、

- (C) 白金および白金化合物から選ばれた触媒、白金として(A)成分に対し1~100m。
 - (D) (1) ケイ素原子に R⁴を介して結合 せるトリアルコキシシリル基を有するシロキサン単位を分子中に少くとも 1 個(たゞしR⁴はアルキレン基またはオキシジ
- (たいしればアルギレン基まだはオギシン メチルシリルアルキレン基から選ばれた2価 の基を示す)、
 - (ロ) ケイ素原子に R⁵を介して結合 し、かつオ キシラン酸素原子を有する 1 価の炭化水素基 を有するシロキサン単位を分子中に少くとも 1 個(たゞし R⁵はエーテル型酸素 を有し/ または有しないアルキレン基を示す)、
- (1) ケイ素原子に直結した水素原子を有するシロキサン単位を分子中に少くとも1個をもつ、前記(A)成分と相溶性のあるポリオルガノシロキサン1~1.0重量部からなる、ゴム状に硬化しうるポリオルガノシロキサン組成物。
 - 2 一般式

$$R_a^1 R_b^2 S i O_{\underline{4-(a+b)}}$$

で表わされる単位を有するポリオルガノシロキサン(A)が、一般式

$$R^{2} R^{2} R^{2} R^{2}$$

$$CH_{2} = CHS i O \leftarrow S i O \rightarrow_{n} S i - CH = CH_{2}$$

$$R^{2} R^{2} R^{2} R^{2}$$

(式中 R²は前述のとおり、nは20~5000 の整数)で示される両末端ビニル基停止ボリオルガノ シロキサンである特許請求の範囲第1項記載の組成物。 3 一般式

$$R_a^1 R_b^2 S i O_4 - (a+b)$$

で表わされる単位を有するポリオルガノシロキサ

30

ン(A)が、一般式

$$CH_3$$
 CH_3 CH_3
 $CH_2 = CHS i O + S i O + n S i CH = CH_2$
 CH_3 CH_3 CH_3

(式中πは前述のとおり)で示される両末端ビ ニル基停止ポリオルガノシロキサンである特許請 求の範囲第1項記載の組成物。

4 一般式

$$R_c^3H_dSiO_4-(c+d)$$

で表わされる単位を有するポリオルガノハイドロ ジェンシロキサン(B)が一般式

$$CH_3$$
 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_4 CH_5 CH_5

(式中pは3~100,qは0~100)で表 わされ、ケイ素原子に結合した水素原子の含有量 が 0.5~1.6重量%であるポリメチルハイドロジ エンシロキサンである特許請求の範囲第1項記載 の組成物。

5 一般式

$$R_c^3 H_d S i O_4 - (c + d)$$

で表わされる単位を有するポリオルガノハイドロ ジェンシロキサン(B)が、一般式

$$CH_3$$
 CH_3 CH_5 CH_5
 $HS : O \leftarrow S : O \rightarrow_{\widehat{I}} \leftarrow S : O \rightarrow_{\widehat{S}} S : -H$
 CH_4 CH_3 CH_3

(式中rは1~50の整数、sは0~50の整 数)で表わされ、ケイ素原子に結合した水素原子 30 の含有量が 0.5~1.6重量%である、ポリメチル ハイドロジエンシロキサンである、特許請求の範 囲第1項記載の組成物。

6 ポリオルガノシロキサン(D)が式

€ (CH3)RbSiO) हा

(式中Rath-CH2CH2Si(OC2H5)3,

- -CH2-CH2Si(OCH3)3または
- CH₂ CH₂ CH₂ Si (OC₂ H₅)₃であり、Rbは
- CH2 CH2 CH2 OCH2 CH-CH2,

edOstd1,fd1std2,gd1std 2, e+f+gt2 stt3, e+f+g+ht 4 である)で示される環状テトラシロキサンであ る特許請求の範囲第1項記載の組成物。

7 ポリオルガノシロキサン(D)が式

10 $(CH_3)_3 SiO - ((CH_3)_2 SiO)_1 ((CH_3) HSiO)_1 ((CH_3)R^aSiO)_v - ((CH_3)R^bSiO)_w - Si(CH_3)_3$

(式中 Ra, Rb は第 6 項と同じ、t は 0 または 1以上の整数、u, v, wは1以上の整数)で示 されるポリシロキサンである特許請求の範囲第1 15 項記載の組成物。

8 一般式

$$\frac{R_c^3 H_d S i O_4 - (c+d)}{2}$$

で表わされる単位を有するポリオルガノハイドロ 20 ジェンシロキサン(B)が、(CH₃)₂HS i O_{0.5}単位と SiOz単位とからなり、ケイ素原子に結合した水 素原子の含有量が 0.3~1.2重量%であるポリメ チルハイドロジエンシロキサンである、特許請求 の範囲第1項記載の組成物。

25 発明の詳細な説明

本発明は、比較的低温で硬化し、プライマーを 使用することなく金属およびプラスチツクなどの 基材に対し強固に接着する自己接着性シリコーン ゴム組成物に関するものである。

ヒドロシリル基とケイ素原子に結合したビニル 基との反応によつて硬化するシリコーンゴムはす でによく知られている。この種のシリコーンゴム は耐熱性、電気絶縁性にすぐれており、またシリ カなどの充塡剤を配合したものは自己消炎性を有 $-((CH_3)_2SiO)_e((CH_3)HSiO)_f((CH_3)R^2SiO)_g$ 35 するために、電気・電子部品の注型などに用いら れている。

> しかしながら、このようなシリコーンゴムは接 着性がないために、電気・電子部品などに注型し た場合、部品とシリコーンゴムの間に生じた間隙 40 から湿気が浸入し、これがもとで部品を腐食させ たり、絶縁不良を起こすという欠点があつた。

そとで、シリコーンゴムを、このような電気・ 電子部品に接着させるために、各種のプライマー が開発されている。しかし、これらのプライマー

を用いることは、プライマー処理や乾燥に要する 工程が追加されるために、煩雑である。また、多 くのプライマーはトルエンやイソプロピルアルコ ールのような溶剤を使用するために、その引火性 や塩性に対する配慮が必要になる。

一方、シリコーンゴムの硬化に際し、その原料 組成物に適当な第三成分を添加することにより、 シリコーンゴムに自己接着性を付与する試みもな されてきた。特に、電気・電子部品に注型して絶 緑・保護層を形成するに適した常温加硫型シリコ 10 ガノポリシロキサン組成物に、添加することによ ーンゴムの一種で、ビニル基含有ポリオルガノシ ロキサンとヒドロシリル基含有ポリオルガノシロ キサンの間の付加反応によつて分子鎖の架橋をも たらし、硬化を行う、いわゆる付加型常温加硫型 シリコーンゴムに関して、第三成分として、(1)ト 15 リメチルシロキサン単位またはジメチルシロキサ ン単位とメチル水素シロキサン単位→Siー (CH₂)_x-Si(OR)_s含有単位(たゞし、x は2または3,Rはメチル、エチルおよびアセチ ルから選ばれた基)からなるポリシロキサンを添 20 加するもの(特開昭48-16952)、(2)アク リロキシアルキル基含有シランまたはシロキサン と有機過酸化物とを添加するもの(特開昭50-26855)、(3)ケイ素原子に炭素原子を介して 結合せるエポキシ基またはエステル基およびケイ 25 素原子に直結した水素原子を有するポリシロキサ ンを添加するもの(特開昭 50-39345)が あるが、いずれも、電気・電子部品に用いられる 各種の基材に対して充分な自己接着性を示すには 至つていない。

これらの不都合を改善すべく、本発明者らはさ きに、シリコーンゴムに自己接着性を付与する方 法として、ヒドロキシル基とケイ素原子に結合し たビニル基との反応によつて硬化するシリコーン ゴム組成物に、オキシラン基を有する不飽和炭化 35 水素化合物を添加することにより、自己接着性が 付与されるととを見出した。とれによると、比較 的低温、短時間の加熱により、金属、プラスチツ クなどの基材に対して強固に接着するシリコーン ゴムが得られるが、オキシラン基を有する不飽和 40 炭化水素化合物は、オルガノシロキサンとは殆ん ど相溶性がなく、これにより得られるシリコーン ゴム組成物は半透明ないし不透明なものであり、 また、このものに自己消炎性を向上せしめるとき

に一般的に用いられる手段としてシリカなどの充 塡剤を添加した場合この種のシリコーンゴムが白 金系触媒の使用によつて本来的にもつていた自己 消炎性が逆に充塡剤の存在によつて著しく低下せ 5 しむるという欠点があつた。

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、オキシ ラン基、トリアルコキシシリル基およびヒドロシ リル基を一分子中に有するオルガノポリシロキサ ンを白金触媒による付加反応型の硬化しうるオル り、シリコーンゴムのすぐれた特性を損うことな く、自己接着性を付与することを見出し、本発明 を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、(A)一般式

$$R_a^1 R_b^2 SiO_4 - (a+b)$$

(式中R1はビニル基およびアリル基から選ば れた基、R2は脂肪族不飽和結合を含まぬ1価の 炭化水素基、aは0,1および2から選ばれた数、 bは0,1および2から選ばれた数、a+bは1. 2 および 3 から選ばれた数) で表わされる単位を 有し、分子中に、R1を少なくとも2個有するポ リオルガノシロキサン100重量部、

(B) 一般式

$$R_c^3 R_d SiO_{4-(c+d)}$$

(式中R³は脂肪族不飽和結合を含まぬ1価 の炭化水素基、cは0,1 および2から選ばれ た数、dは0,1および2から選ばれた数、c +dは1,2および3から選ばれた数)で表わ される単位を有し、ケイ素原子に結合した水素 原子を分子中に少なくとも3個有するポリオル ガノハイドロジエンシロキサン、(A)成分中のR¹ 1 個に対してケイ素原子に結合した水素原子 0.5~4個になるような量、

- (C) 白金および白金化合物から選ばれた触媒、白 金として(A)成分に対し1~100 pm、
- (D) (1) ケイ素原子にR*を介して結合せるトリ アルコキシシリル基を有するシロキサン単位 を分子中に少くとも1個(たゞしR*はアルキ レン基またはオキシジメチルシリルアルキレ ン基から選ばれた2価の基を示す)、
 - (ロ) ケイ素原子にR5を介して結合し、かつオ キシラン酸素原子を有する1価の炭化水素基

30

を有するシロキサン単位を分子中に少くとも 1個(たゞし R5はエーテル型酸素を有し/ま たは有しないアレキレン基を示す)、

(1) ケイ素原子に直結した水素原子を有するシ ロキサン単位を分子中に少くとも1個

をもつ、前記A成分と相容性のあるポリオルガ ノシロキサン1~10重量部

からなるゴム状に硬化しうるポリオルガノシロキ サン組成物を提供するものである。

本発明で用いられる一般式 RaRbSiO4-(a+b)

単位を有するポリオルガノシロキサン(Aは、ケイ 索原子に結合せるビニル基またはアリル基をもつ もので、直鎖状でも分岐状でもよく、またこれら の混合物でもよい。前 記一般式中の R1 はピニル 15 基およびアリル基から選ばれるが、合成の容易さ からみて、好ましくはビニル基で ある。 R² は脂 肪族不飽和結合を含まぬ、一価の炭化水素基から 選ばれるが、熱安定性および合成の容易さからみ 選ばれる基であり、一般的にさらに好ましくはメ チル基である。とのようなポリオルガノシロキサ ンの粘度は、50~1,000,000センチポイズ のものが選ばれるが、組成物の作業性から、好ま しくは、50~1.00,000センチポイズである。25 ず、また、硬化後のシリコーンゴムの機械的性質 本発明で用いられる一般式 RoHdSiO4-(c+d)

単位を有するオルガノハイドロジエンポリシロキ サン(Bは、直鎖状、環状、分岐状のいずれでもよ い。ケイ素原子に結合せる水素原子の数は分子中 30 いられる。鎖状の場合、成分(A)と相容性であれば に少なくとも3個必要で、これ以下では硬化しな いか、硬化がきわめて遅い。1 価の炭化水素基 R3 としては、メチル基、エチル基、プロピル基およ びフェニル基が例示されるが、その化学的安定性 や合成の容易さからメチル基であることが好まし い。また水素原子が結合しているケイ素原子の位 置は、ポリシロキサンの末端でも、途中でもよい。 また(B)成分の使用量は、(A)成分中のR11個に対 してケイ素原子に結合した水素原子が0.5~4個、 好ましくは1.5~3個となるような量がよい。

本発明で用いられる(C)成分は、ビニル基または アリル基とヒドロシリル基との付加反応の触媒で あり、これには、白金の単位、これを保持担体に 吸着させたもの、H2PtCℓ6, NaHPtCℓ6,

KHPtClo, Na2PtClo, K2PtClo, PtCl4, PtCl2, H2PtCl4 およびこれらの 結晶水付加物が用いられ、またとれらの化合物を、 アルコール類やエーテル類に溶かした溶液、これ らの化合物とアルコール性水酸基またはオレフィ ン性不飽和基を含む化合物から得られた錯体が用 いられる。(C)成分の使用量は、(A)成分に対し、白 金として、1~100mm好ましくは、1~40pm の範囲で用いられる。

10 本発明に用いられる(D)成分は、本発明のポリオ ルガノシロキサン組成物を自己接着性にする、本 発明の必須成分である。とれは分子中にそれぞれ、 少くとも各1個の

- (f) ケイ素原子にR⁴を介して結合せるトリアル コキシシリル基を有するシロキサン単位(R4は 前述のとおり)、
- (ロ) ケイ素原子に R5を介して結合し、かつオキ シラン酸素原子を有する1 価の炭化水素基を有 するシロキサン単位(R⁵は前述のとおり)
- て、好ましくは、メチル基およびフエニル基から 20 (1) ケイ素原子に直結した水素原子を有するシロ キサン単位

をもつポリオルガノシロキサンであつて、成分(A) と相容性のあるものが選ばれる。成分(A)と成分(D) との相溶性が悪いと、充分な自己接着性が得られ が悪くなるからである。そのシロキサン構造は、 環状でも直鎖状でも分岐状でもよいが、環状の場 合、合成の容易さから、シロキサン環を構成する ケイ素原子3~6個、好ましくは4個のものが用 とくに制限はないが、分子量が大きいと成分(A)と の相溶性が害なわれるばかりでなく、粘度が高く なつて合成や取扱に不便となるので、シロキサン 鎖を構成するケイ素原子3~50個、好ましくは 35 5~20個の間のものが用いられる。

(D)成分のポリオルガノシロキサンが、そのシロ キサン単位として上述の(イ)、(ロ)、(1)のいずれを欠 いても、充分な自己接着性が得られない。(イ)単位 は、組成物の硬化の際にCD成分がCD成分の触媒作 40 用によって(A)成分と反応してゴム状弾性体の一部 を構成するために不可欠である。(四単位および)) 単位は、その炭素官能性およびケイ素官能性に基 いて被着体との間の親和性を増し、接着性に寄与 するものであるが、その効果は後述の実施例によっ

つて明らかである。

この(D)成分は、Si-H結合をもつシロキサン 単位を少くとも3個有するポリオルガノハイドロ ジェンシロキサンに、トリアルコキシシリル基お よび脂肪族不飽和炭化水素基をもつた有機ケイ素 5 化合物、および同様に脂肪族不飽和炭化水素基を もつオキシラン化合物を、同時に、または別途に、 白金触媒の存在下に付加させ、その際、反応系中 のとれら脂肪族不飽和炭化水素基をもつ化合物の 総量が、化学量論的に、ポリオルガノハイドロジ * 10

*エンシロキサンのSi-H結合のモル数以下であ るようにして、容易に合成することができる。用 いられる上記有機ケイ素化合物の例として、

10

CH2=CHSi(OCH3)3,CH2=CHSi(OC2H5)3, CH2=CHSi(OC3H7)5, CH2=CHCH2Si(OCH3)3, $CH_2=CH(OH_3)_2SiOSi(OC_2H_5)_3$ などがあるが、アルコキシ基の炭素数が3を越え ると、接着性が小さくなる傾向がある。また、上 記オキシラン化合物の例としては

$$CH_2 = CH - CH_2$$
 OCH₂ $CH - CH_2$

などが例示される。また、D成分の使用量は、分 基の数によつても異なるが(A)成分100重量部あ たり、1~10重量部とすることが望ましい。1 重量部以下では、充分な接着力が得られず、また 10重量部以上では、硬化して得られるシリコー らである。

本発明のシリコーンゴム組成物には、所望に応 じて充塡剤を添加してもよく、これには、煙霧質 シリカ、石英粉末、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタ ン、炭酸カルシウム、カーボンなどがあげられる。25 す。実施例中において部はすべて重量部を示す。 また本発明によるシリコーンゴム組成物は、石

英粉末、酸化鉄、カーボンなどを添加することに より、自己消炎性を向上させることもできる。と*

*のことから本発明によるシリコーンゴム組成物は、 子中のSiH基の数、アルコキシ基やオキシラン 15 すぐれた耐熱性、電気絶縁性を有しているために、 電気・電子部品の注型、被覆に使用することがで

さらに本発明によるシリコーンゴム組成物にト リアリルイソシアヌレートなどのエチレン系不飽 ンゴム組成物の機械的強度が著るしく低下するか 20 和イソシアヌレートを0.01~10重量部添加す るととにより、硬化速度の調節ができ、さらには 望ましいことに、これらの添加は同時に接着性の 向上をもたらす。

> 以下に、本発明の実施例を、比較例とともに示 実施例 1

一般式

 $CH_2 = CH(CH_3)_2 SiO + (CH_3)_2 SiO +_X Si(CH_3)_2 CH = CH_2$

で示される、25℃における粘度 3,000 cpの ポリオルガノシロキサン(成分 a1)、一般式

 $H(CH_3)_2 SiO + (CH_3)HSiO \rightarrow V(CH_3)_2 SiO \rightarrow ZSi - (CH_3)_2 H$

で示される、25℃における粘度50 cp、ケイ ※のポリメチルハイドロジエンシロキサン(成分b₁) 素原子に結合した水素原子の含有量0.86重量%※35 分子式

で示される Si ーH結合 含有ポリシロキサン (成 分 d,)、分子式

で示されるSiーH結合含有ポリシロキサン(成 分 d2)、分子式

※で示されるSi→H結合含有ポリシロキサン(成 分 d a)、白金原子として1重量%の白金を含有 する塩化白金酸イソプロピルアルコール溶液(成 分c1)を、第1表に示す割合で配合して組成物 5 11~15を得た。たゞし、成分d2,d3は本発 明の(D)成分に該当せず、組成分12~15は比較 例である。

これらの組成物をアルミ板上で100℃,30 10 分加熱することにより硬化せしめた。アルミ板に 対する接着性を測定したところ、第1表に記した 結果を得、本発明の添加物である成分d1の効果が 実証された。

| | 第 | 1 | 表 | | |
|--------------------|---------------|----------|----------|----------------|-------------|
| 組成物 | 1 1 (本発明例) | 12 (比較例) | 13 (比較例) | 1 4 (比較例) | 15 (比較例) |
| 成分aı部 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| " b ₁ " | 1.5 | 1.5 | 1. 5 | . 1.5 | 1. 5 |
| " d ₁ " | 2 | _ | _ | _ | – ! |
| " d ₂ " | _ | 2 | _ | _ | 1 |
| " ds" | _ | | 2 | | 1 |
| " c ₁ " | 0, 0 2 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 接着性 | 0 | 0 | Δ | × | 0 |

15

(注)接着性の記号 ◎接着性が非常に良い △接着性がやゝ良い 〇 // 良い ×接着しない

を調べたところ、第2表のような結果を得、本発*

また、同様に各種の合成樹脂についての接着性 *明の組成物11の接着性の優れているととが実証 された。

| 第 2 表 | | | | | | |
|---------------|---------------|--------------|----------|--------------|----------|--|
| 超成物 プラスチツク | 1 1 (本発明例) | 1 2 (比較例) | 13 (比較例) | 1 4 (比較例) | 15 (比較例) | |
| ポリプチレンテレフタレート | 0 | × | Δ | × | × | |
| ポリカーボネート | 0 | × | _ | × | _ | |
| フエノール樹脂 | © | 0 | 0 | × | 0 | |
| エポキシ樹脂 | 0 | | _ | × | 0 | |
| ポリエステル | © | O | | × | 0 | |

粉砕石英50部、酸化鉄2部、分子式

実施例1の成分 a₁ 100部、成分 b₁1.8部に

で示されるSi-H結合含有ポリシロキサン(成 分 d4)、分子式

で示されるSi-H結合含有ポリシロキサン(成 分 d s) を 後述の 量、 0.5 重量%の白金を含有す る塩化白金・ポリメチルビニルシロキサン錯体 0.1 重量部を配合して組成物 2.1,22を得た。 20 実施例 3 たゞし成分 d。は組成物 2 1 に、成分 d 5 は組成物 22に、それぞれ2.5部配合した。

※ とれらの組成物を実施例1と同様の実験で接着 性を調べたところ、いずれも優れた接着性を示し た。

一般式

 $CH_2 = CH(CH_3)_2 SiO + (CH_3)_2 SiO +_X Si(CH_3)_2 CH = CH_2$

で示される、25℃における粘度10,000cpの 25 * ロシラン 5.5 モルと正ケイ酸エチル2モルとを共 ビニル基含有鎖状ポリメチルシロキサン80部、 メチルビニルジクロロシラン 1.3 モル、トリメチ ルクロロシラン 3.7モル、および正ケイ酸エチル 5モルを共加水分解して得られたビニル基含有分 岐状ポリメチルシロキサン20部、ジメチルクロ*30

加水分解して得られたSi-H結合含有ポリメチ ルシロキサン2部、塩化白金酸6水和物の11% イソプロピルアルコール溶液0.05部、シリカ微 粉末30部および平均分子式

$$(CH_3)_3 SiO \leftarrow (CH_3)HSiO \rightarrow (CH_3)SiO \rightarrow (CH_2)_3 OCH_2 CH - CH_2$$

$$+(CH_3)SiO+Si(CH_3)_3$$

 $(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$

で示されるSi-H結合含有ポリシロキサン4部 を混合して組成物を得た。この組成物を100℃ で30分加熱して硬化すると、第3表に示される 物理的性質を備えたゴム状弾性体が得られた。ま 40 た、この組成物を各種基材の間に10mm×20mm ×厚1 mになるようにはさみ、100℃で30分 加熱して得た試験体のせん断接着力を測定したと **とろ、いずれも凝集破壊を示し、せん断接着力は**

第4表のとおりであつた。

表 篤

| | 測定值 |
|---------------|-------|
| かたさ | 4 8 |
| 引張り強さ(kg/cmi) | 4 0 |
| 伸 び (%) | 2 4 0 |

第 表

| 被着体 | せん断接着力(kg/cml) |
|---------|----------------|
| ガラス板 | 2 8 |
| アルミ板 | 2 4 |
| ポリエステル板 | 2 3 |
| フェノール樹脂 | 扳 2.4 |

♥ 実施例 4

次のようなポリオルガノシロキサンと、実施例 1における成分b1, c1を用いて、第5表に示さ れるような組成物41~43を得た。

5 成分 a 2: 一般式

 $(CH_3)_3SiO \leftarrow (CH_3)_2SiO \rightarrow_X \leftarrow (CH_3)(CH_2 = CH)SiO \rightarrow_y Si(CH_3)_3$

で示され、y / x + y は 1 モル% , 2 5 ℃におけ 10 * 成分 a s : 一般式 る粘度 2 0.0 0 0 cp

 $CH_2 = CH(CH_3)_2SiO + (CH_3)_2SiO \rightarrow_X + (CH_3)(CH_2 = CH)SiO \rightarrow_2 Si(CH_3)_2CH = CH_2$

で示され、25℃における粘度 3,500 cp

成分a₄:一般式

 $CH_2 = CH(CH_3)_2Si + (CH_3)_2SiO \rightarrow_X + (C_0H_5)_2SiO \rightarrow_V Si(CH_3)_2CH = CH_2$

で示され、フエニル基の含有量は5モル%,25 *成分de:一般式

℃における粘度 1 0,000 cp

 $(CH_3)_3SiO \leftarrow (CH_3)HS\tilde{i}O \rightarrow_{\ell} \leftarrow (CH_3)SiO \rightarrow_{\ell} \leftarrow (CH_3)SiO \rightarrow Si(CH_3)_3$

$$(CH2)2Si(OC2H5)3$$

第 表

| 組成物 | 4 1 | 4 2 | 4 3 |
|--------------------|------|------|------|
| 成分a2部 | 100 | .— | |
| " a 3 " | - | 100 | _ |
| " a4 " | _ | - | 100 |
| " b ₁ " | 2. 5 | 3 | 2 |
| " d ₆ " | 2 | 2 | 1. 5 |
| " c ₁ " | 0.02 | 0.02 | 0.03 |
| 粉砕石英〃 | 5 0 | 8 0 | 5 0 |

* とれらの組成物をアルミ板にはさみ、100℃ 25 で30分加熱したところ、優れた接着性を示すゴ ム状弾性体が得られた。

実施例 5

 $CH_2 = CH(CH_3)_2SiO + (CH_3)_2SiO +_XSi(CH_3)_2CH = CH_2$

で示される、25℃における粘度500cpのポ 35 して調べたところ、非常によく接着していた。ま リオルガノシロキサン100部、実施例1の成分 b,2部、実施例1の成分d,2部、塩化白金酸と オクタノールから得られた、白金4%を含有する 白金錯体0.08部、カーボンプラツク1部、平均 アネート0.1部を混合して、組成物を得た。この 組成物をアルミ板上で150℃,1時間の加熱に より硬化させて、その接着性を実施例1と同様に

た、この組成物より100℃で1時間の加熱で硬 化せしめたシリコーンゴムシートより130m× 15 mx×2 mmの試験片を作成し、メタンを主成分 とする約2㎝の炎に10秒あて、炎を除いて自己 粒径 5 μの粉砕石英1 5 0 部、トリアリルイソシ 40 消炎時間を測つたところ、炎を除いてから 4 秒後 に消火し、優れた難熱性を有していることがわか つた。